



特許料
出願料
(4,000円)

条約による優先権主張 アメリカ合衆国
特許出願日 1975年7月29日
出願番号 第600015分

特許類

昭和51年7月28日

特許庁官 片山石郎 殿

1. 発明の名称

触媒作用による有機イソシアネート反応方法

2. 発明者

住所 アメリカ合衆国 ベンシルバニア州 19061
ブースワイン サーマンズ・クローケー・ロード 1159

氏名 アイグリム・セリム・ペハラ(ほか3名)

3. 特許出願人

住所 アメリカ合衆国 ベンシルバニア州 18105
アレンタウン ピー・オ・ボックス 528

名称 エアプロダクト・アンド・ケミカルズ・インコナレーテッド

代表者 アルバート・ウエスレイ・ホーリー

(国籍) アメリカ合衆国

4. 代理人

住所 名古屋市中村区椿町1番8号 地所ビル1104
〒458 電話(052)451-1060番

氏名 (6182) 代理士 岩田光一

(外文名) 51-090129

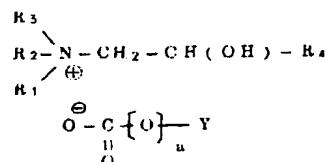
明細書

1. 発明の名称

触媒作用による有機イソシアネート反応方法

2. 特許請求の範囲

(1) 有機イソシアネートの縮合及び/又は重合反応を促進させ、ウレタン基及び/又はイソシアヌレート基を含有する生成物を製造する方法において、下記一般式にて示されるヒドロキシアルキル第四アンモニウム化合物の触媒的量の使用によって前記反応を促進せしめることを特徴とする触媒作用による有機イソシアネート反応方法。



但し、Rは0又は1；

R₁、R₂及びR₃は、独立して、炭素数1~20

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑯特開昭 52-17484

⑯公開日 昭52.(1977)2.9

⑯特願昭 51-90129

⑯出願日 昭51.(1976)7.29

審査請求 未請求 (全12頁)

序内整理番号	6374 43	6779 45
	7431 44	6652 43
	6374 43	7457 43
	6664 43	6779 45

⑯日本分類

16 E473	C07D251/34
16 A7	C07C125/00
16 B6	C07C 91/26
16 B81	C08G 18/02
16 C6	C08G 18/18II
16 C781	B01J 27/24
26(5)413	
26(5)414	
13(9)441	

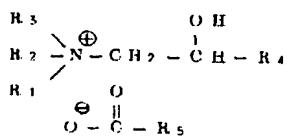
⑯Int.Cl²

16 E473	C07D251/34
16 A7	C07C125/00
16 B6	C07C 91/26
16 B81	C08G 18/02
16 C6	C08G 18/18II
16 C781	B01J 27/24
26(5)413	
26(5)414	
13(9)441	

のアルキル基若しくはヒドロキシアルキル基、炭素数3~8のシクロアルキル基、アフルキル基、アリール基、炭素数2~20のアルケニル基、若しくは炭素数2~6のアルキニル基であり、又はR₁、R₂及びR₃は共に、トリエチレンジアミン、メチルトリエチレンジアミン、キスクリシン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン及びD、N'-ジメチルビペラジンからなる群から選ばれた複素環構造を構成し；R₄は水素、フェニル基、炭素数1~15のアルキル基、炭素数2~15のアルケニル基、炭素数2~6のアルキニル基、炭素数1~9のヒドロキシアルキル基、全炭素数が3~15のケトアルキル基、又は全炭素数が2~20のアルコキシアルキル基；Yは水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~15のアルケニル基、炭素数3~6のシクロアルキル基、フェニル基、フェニル環に付いた1又はそれ以上のアルキル基の炭素数が1~9のアルキルフェニル基、ベンジル基、娘に

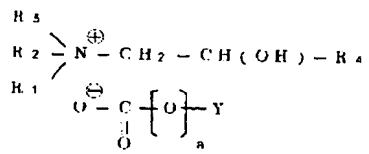
付いた又はそれ以上のアルキル基の炭素数が1～9のアルキルベンジル基、又はCH₂(3-b)Z(b)基(但し、b=1～3; Z=OH、CN、Cl)、炭素数1～5のアルコキシ基、フェニル基若しくはメトキシフェニル基、又は(CH₂)_dCOOR基(但し、d=0～4; R=水素又は炭素数20までのアルキル基)」を示す。

(2) 前記ヒドロキシアルキル第四アンモニウム化合物が下式に該当するものである特許請求の範囲第一項記載の方法。



但し、R₁、R₂、R₃及びR₄は特許請求の範囲第1項の規定に従い、そしてR₅は水素、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～15のアルケニル基、ベンジル基又はメトキシベンジル基である。

式が、アリールイソシアネート、高分子量のポリオール及び下記ヒドロキシアルキル第四アンモニウム化合物の触媒的量からなる特許請求の範囲第1項及び第3項乃至第6項のいずれかに記載の方法。



但し、a、R₁、R₂及びR₃は特許請求の範囲第1項の規定に従い、且つ

R₄は、水素、フェニル基、炭素数1～15のアルキル基、炭素数2～15のアルケニル基、炭素数2～6のアルキニル基、炭素数1～9のヒドロキシアルキル基、全炭素数が3～15のケトアルキル基、又は全炭素数が2～20のアルコキシ基；

Yは、水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～15のアルケニル基、炭素数8～6の

(3) R₁、R₂、R₃及びR₄の各々が、炭素数3までの短鎖アルキル基である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の方法。

(4) 前式の第四アンモニウム化合物が、全炭素数が10までの脂肪族カルボン酸の2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム塩である特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかに記載の方法。

(5) 前記酸が蠟酸、イソデカン酸又は2-エチルヘキサン酸である特許請求の範囲第4項記載の方法。

(6) 前式におけるyがりである特許請求の範囲第1項乃至第5項のいずれかに記載の方法。

(7) 有機イソシアネット化合物と高分子量のポリオールとの反応による充泡プラスチックの製造に使用する特許請求の範囲第1項記載の方法。

(8) 前記充泡アリスチックがポリウレタンであるか又はイソシアヌレート基を含む特許請求の範囲第7項記載の方法。

(9) ポリウレタンプラスチックの製造のための型

シクロアルキル基、フェニル基、フェニル環に付いた又はそれ以上のアルキル基の炭素数が1～9のアルキルフェニル基、ペルジル基、環に付いた又はそれ以上のアルキル基の炭素数が1～9のアルキルベンジル基、又はCH₂(3-b)Z(b)基(但し、b=1～3; Z=OH、CN、Cl)、炭素数1～5のアルコキシ基、フェニル基若しくはメトキシフェニル基、又は(CH₂)_dCOOR基(但し、d=0～4; R=水素又は炭素数20までのアルキル基)」を示す。

(10) 前式の第四アンモニウム化合物が、脂肪族カルボン酸の2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム塩である特許請求の範囲第9項記載の方法。

(11) 前記酸が、蠟酸又はオクタン酸である特許請求の範囲第10項記載の方法。

(12) 前式の四級化化合物がグリコール酸の塩である特許請求の範囲第9項記載の方法。

(13) 膨張したポリイソシアヌレート樹脂の製造のための型式が、有機イソシアネット、高分子量

特許第52 17484 (3)

ヒドロキシアルキル基を有する全體換第四アンモニウムカルボキシレートの触媒的性を用いることからなる特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ポリイソシアヌレート (polyisocyanurate) やポリウレタンの製造における樹脂の如き、有機イソシアネートが関与する反応の促進のための触媒として使用されるヒドロキシアルキル第四アンモニウムカルボキシレート化合物に関するものである。

ポリウレタン樹脂の製造において或る第四アンモニウム化合物が使用されることとは、先行の特許に開示されているが、これらの化合物の活性はそれの分解によって対応する第三アミンが発生することに基づくものである。これら提案されている第四アンモニウム化合物の代表的なものは、N-メチルモルフォリンの如き第三アミンと無水酢酸との反応によって形成される中性塩である。しかしながら、この種の第四アンモニウム塩は、一般に、それらが構成される第三アミンよりもっと

のドリオール、発泡剤及び特許請求の範囲第9項のヒドロキシアルキル第四アンモニウム化合物の触媒的性からなる特許請求の範囲第7項記載の方法。

(14) R₁、R₂及びR₃のうち少なくとも二つが炭素数3までの短鎖アルキル基である特許請求の範囲第18項記載の方法。

(15) R₄が、炭素数3までの短鎖アルキル基である特許請求の範囲第13項記載の方法。

(16) R₄が、メチル基である特許請求の範囲第13項記載の方法。

(17) 前式の第四アンモニウム化合物が、ヒドロキシアルキルトリメチルアンモニウム化合物の脂肪酸塩である特許請求の範囲第13項記載の方法。

(18) 前記酸が、脂肪酸、炭素数8～10の脂肪酸又は2-エチルヘキサン酸である特許請求の範囲第17項記載の方法。

(19) 炭素環式イソシアネートの三量化反応を促進するために、四級化成基に結合せる1～2個の

低い触媒活性を行しているに過ぎない。

ポリウレタン反応の触媒として多数の第四アンモニウム塩基が知られ、例えばベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシドや、N-メチルビリジニウムヒドロキシドの如き複素環第四アンモニウムヒドロキシドやモルホリニウム塩基；ベンジルトリメチルアンモニウムメトキシドやエトキシド及びテトリメチルアンモニウムエノキシドの如き対応するアルコキシド、アリロキシド及びアルコキシドがある。奥の少ないポリウレタン発泡体を製造するために、これら第四アンモニウム塩基と該塩基を中心とする有効な化合物との併用も提案されている。

ジアザビシクロオクタンの第四ヒドロキシアルキル塩基や、対応するジアジン若しくはジアゾールとアルキレンオキシド、水との反応によるイミダゾールのものの製造が従来されている。更に、得られた第四ヒドロキシドは酸塩又は或る特定の有機物と反応して塩をつくることが出来る。N、N'-ビスヒドロキシプロピルジアザビシクロオク

タンジヒドロキシドの製造や、硫酸、クレジル酸、セリチル酸或はリン酸との反応による該化合物の塩への転換が報告されている。その硫酸塩やリン酸塩が、イースト、カビ、乳酸菌の如き或る微生物の生長に強力な禁止作用を行することが知られている。2-メチルイミダゾールとプロピレンオキシド、水との反応によって得られた第四ヒドロキシドを酢酸塩に変換することが提案され、それは公知の高活性なジアザビシクロオクタン触媒と併用されて、ポリウレタン発泡反応における薦合促進剤としてテストされた。

主として次二ヒドロキシ末端基を有するポリエーテルポリオールからの水発泡型ポリウレタン発泡体の製造において、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の水酸化物、或は全置換第四アンモニウム基を有するもの、或は前述の塩の如き或る堿基性化合物を、簡便に公知の第三アミン触媒の存在下に、使用することが提案されている。かかる第四アンモニウム基のなかには、N-メチルビリジニウム、ベンジルトリメチルアンモニウム

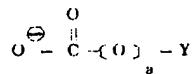
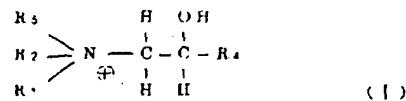
及びトリメチルシクロヘキシルアンモニウムが示唆されており、また可能な塩としては、アルコキシド、フェノキシド、カルボキシレート、カーボネート等であった、これらの第四アンモニウム塩はポリウレタンの製造或は他のポリイソシアネット反応における触媒としてか否か提案されたものではない。

ポリウレタンやポリウレタン-ポリイソシアネット発泡体を作るための触媒として他の示唆された目的の中に、有用を或る非環式の第四ヒドロキシアルキルアンモニウムアルコキシド及びフェノキシドの合成のための方法が明らかとなった。

複素環状塩に付いたヒドロキシアルキル基を有する或る環式第四アンモニウム塩基のフェノキシドが、ポリイソシアヌレート、ポリウレタン及びポリウレタン-ポリイソシアヌレート樹脂の形成の如き有機イソシアネットの開むする反応において触媒となることが明らかとなった。

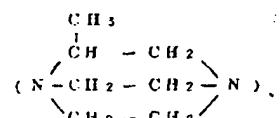
本発明に従えば、有機イソシアネット反応は、下記一般式(I)に相当するN-ヒドロキシアル

キル第四アンモニウム塩の触媒的量によって促進せしめられる。



但し、R₁又はR₂は：

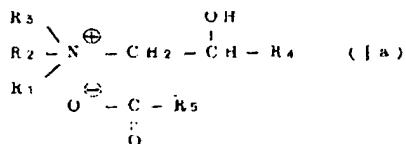
R₁、R₂及びR₃は、独立して、炭素数1～20のアルキル若しくはヒドロキシアルキル基、炭素数3～8のシクロアルキル基、ベンジル基の如きアルキル基、フェニル基の如きアリール基、炭素数2～20のアルケニル基若しくは炭素数2～6のアルキニル(alkynyl)基、又はR₁、R₂及びR₃は共に、トリエチレンジアミン、メチルトリエチレンジアミン



但し、R₁は0～4：

R₁は、水素、フェニル基、炭素数1～20までのアルキル基である。

好ましい化合物は、次式に相当するものである。



但し、R₁乃至R₄は前述規定した通りであり、R₂は水素、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～15のアルケニル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、フェニル基、フェニル環に付いた1又はそれ以上のアルキル基の炭素数が1～9のアルキルフェニル基、ベンジル基、環についた1又はそれ以上のアルキル基の炭素数が1～9のアルキルベンジル基、又はCH₂(3-6)Z(R₅)基。

但し、R₁は1～3：

R₂は、OH、CN、CO₂、炭素数1～5のアルコキシ基、フェニル基、メトキシフェニル基、又は(CH₂)_nOR基、

上述した如き本発明に係るヒドロキシアルキル第四アンモニウムカルボキシレートの製造のための好ましいルートは、カルボン酸の存在下に第一アミンとアルギレンオキシドとを反応せしめるこ

発明に係る触媒によって解消された。というのは、カチオン中のヒドロキシアルキル基の存在によつて、該第四アンモニウム触媒の活性を要まない程度のイソシアネート重合を行なう程度内に作用させているからである。

一四級化塩の製造

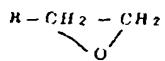
一般に本発明に従つて用いられる化合物を得るために、アルキレンオキシドとカルボン酸との反応に使用される第三アミンの中で、1～3個のヒドロキシアルキル基及び、量率に付いた1若しくはそれ以上のアルキル、シクロアルキル又はアリール基を含むアミンが記述されてある。特に、そのように用いられた第三アミンはトリメチルアミン、N-ジメチル-N-ヒドロキシエチルアミン、N-ベンジル-N-ジメチルアミン、N-ジ(ヒドロキシエチル)-N-フェニルアミン、トリエタノールアミン、N-シクロヘキシル-N-ジメチルアミン、N-メチルモルホリン、トリエチレンジアミン、キヌクリジンを含むものである。

前述の並びに他の第三アミンと共に用いられる

とによるものである。もし対応するアンモニウム化合物が水酸化物として市販されているなら、目的とするカルボキシレートの形成は、目的とするカルボン酸と該第四アンモニウム塩との反応によって直接行なわれる。ここで開示した化合物の多くは今まで合成されてはいないが、上記式Iの範囲内に属する或る四級化塩、特に有機酸のコリニ塩はこれまで製薬として使用されていることがよく知られている。一般式(I)の範囲に属する他のジ(ヒドロキシアルキル)化合物は、これまで乳化剤、潤滑剤等として使用されることが提案されている。しかしながら、これら先行技術の開示は、ここに記載したタイプの塩基触媒反応における触媒として、これらの化合物が有效地に使用されることを何等示唆するものではない。

イソシアヌレート樹脂の製造に提案された従来の触媒の多くは、望ましいイソシアヌレート構造となるイソシアネートの三重化を犠牲にしてポリオールとイソシアネートとの間の反応をあまりにも急速に促進するものである。かかる欠点は、本

種々のアルキレンオキシドの中には、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ステレンオキシド、グリシドール、及び次式で示されるキドックス(Nedox)(アッシュテンド・ケミカル社; Ashland Chemical Co.)という商標のもとに市販されているものの如きより長鎖のアルキレンオキシドが含まれる。



但し、Rは長鎖アルキル基又は炭素数が15までのアルキル基の混合物である。

種々なる多数のカルボン酸のどれもが、目的とする第四アンモニウム塩のアニオンを与えるのに用いられる。これらの中で、式Iの化合物は、短鎖乃至長鎖脂肪酸；置換脂肪酸；及び芳香族カルボン酸を用いて得られる。個々の例として、酢酸、酢酸、ヘキサン酸、直鎖及び有枝鎖のヘプタン酸、オクタン酸、デカン酸、及びヘキサデカン酸；3、8-ジメチルブタン酸の如きネオ酸；オレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、ウンデセ

ン酸の如き不飽和脂肪酸；及び安息香酸、フェニル酢酸、サリチル酸の如き芳香族酸がある。

アルキル及びフェニル炭酸塩は、対応する第四アンモニウムアルコキシド若しくはフェノキシドとCO₂とのカルボニル化によって形成することが出来る。

目的とするヒドロキシアルキルアンモニウム化合物を製造する通常の方法においては、第三アミン、カルボン酸及びアルキレンオキシドの当量が、好適にはジプロピレンジコールの如き適當な触媒の存在下で混合される。反応は略大気圧下、25～60℃の範囲の温度で行なわれ、もし單むなら35気圧までのようなより高い圧力も採用することが出来る。下記参考例Iは代表的な製法を示している。下記の他の参考例は一般に温度、選択又はその省略における可能をわずかの修正を除いて同様な手法に従っている。

参考例I

攪拌機、還流凝縮器及び添加ロートを備えたフラスコに、ジプロピレンジコール(DPG)282

グラム及び冰酢酸 9.0 グラムを吹込んだ。この混合物に、8.7 グラムの重量増加があるまで、トリメチルアミンを吹き込んだ。それから、その混合物を攪拌しながらプロピレンオキシドの 8.7 グラムを 25°C でゆっくり加えた。プロピレンオキシドの添加が完了した後、混合物は一夜包囲温度で攪拌され、それから未反応の揮発性物質を除くために、45°C で 6 時間、真空ストリッピングが行なわれた。ストリッピング後の残流は 4.84 グラムの量であった。

その残流の滴定によって、理論的に可逆な 52.5% に比べ、50.4% 重損多の四級化アミンを含むことが明らかとなった。核磁気共鳴分析によれば、この生成物は 4.5.5 モル% の四級化アミンと 58.5 モル% のジプロピレングリコールを含むことを示した。

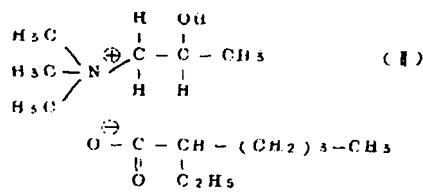
参考例 2～6

上記と同様な手順に従って、他の化合物が、下記第 1 表に示す反応剤並びに溶媒を用いて製造された。結果は下記の通りである。

参考例 7

2-エチルヘキサン酸の約 1 モル (144 グラム) を含むフラスコ中に、トリメチルアミンを、該アミンの 1 モルに等しい量 (6.0 グラム) の増加が達成されるまで吹込んだ。この混合物に、約 1 モル (5.8 グラム) のプロピレンオキシドを加え、そして 18 時間攪拌を継続した。

生成した透明且つ粘稠な液体を核磁気共鳴 (NMR) で分析したところ、主としてトリメチル-N-2-ヒドロキシプロピル アンモニウム 2-エチルヘキサノエート (II) からなることを認めた。



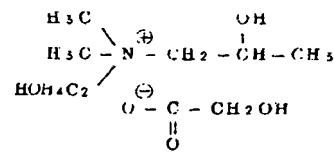
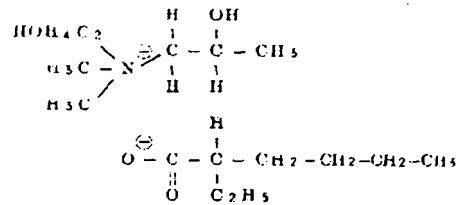
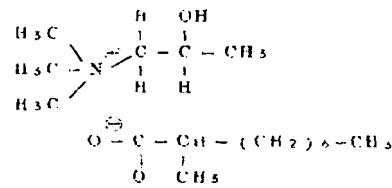
製造された本発明の実施に有用な他の化合物は、
式にて示される第四アンモニウムを含むもので
化合物

特開昭52-17484(6)

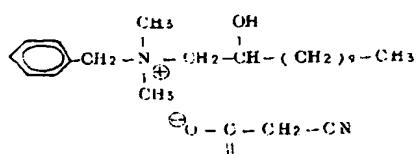
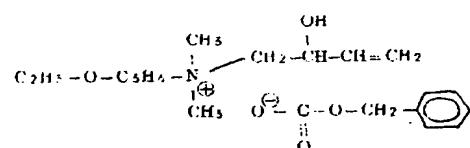
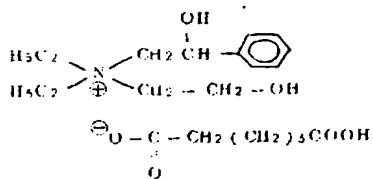
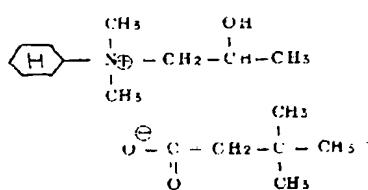
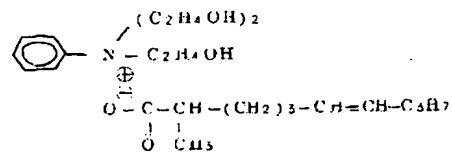
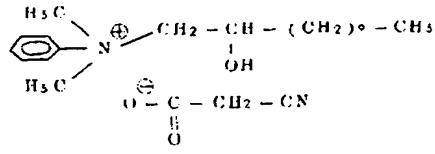
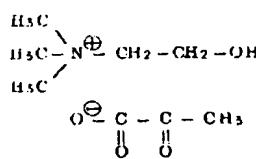
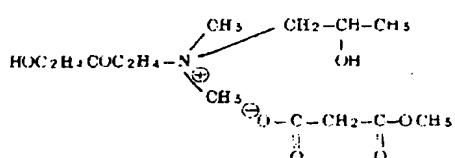
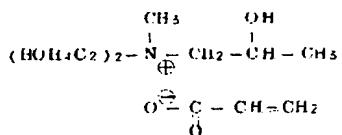
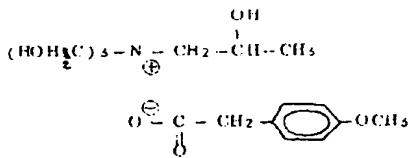
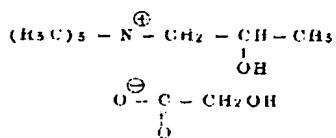
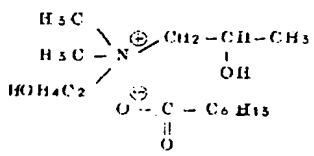
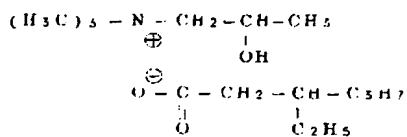
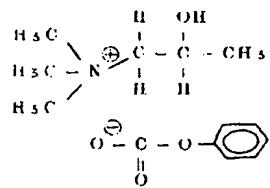
反応剤	溶媒	NMR 分析		DPC モル%	5.85	5.85	5.85	5.85	5.85	5.85	5.85	5.85
		トリメチルアミン (モル%)	四級アミン (モル%)									
1. アルキレングリコール	アセトキシド	DPG	DPG	4.65	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2. テリウムアミン	アセトキシド	DPG	DPG	4.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3. キスカリシン	アセトキシド	DPG	DPG	8.81	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
4. テリウムアミン	アセトキシド	DPG	DPG	550 (25%)	290 (モル%)							
5. N-メチルキスカリシン	アセトキシド	DPG	DPG	3.06	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20
6. テリウムアミン	エチレングリコール	DPG	DPG	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

* : 多分プロピレングリコールの加水分解によって生じたアセトジレングリコールである。

ある：



特開昭50-17484(7)

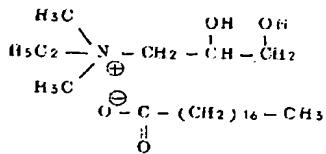
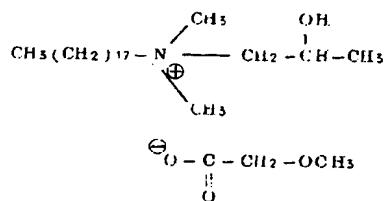
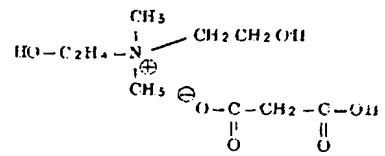


特開昭52-17484(8)

上に概説した個々の化合物は、本発明の実施に準備され、使用され得る新規なヒドロキシアルキル第四アンモニウムカルボキシレート及びハイドロカルビルカルボネートの広範を標榜の挙なる代表的なものであることを、理解すべきである。先の参考例の特定の第三アミンの何れもを、アルキレンオキシドと、ポリウレタン及びイソシアヌレート樹脂の製造のための有機イソシアネート反応の触媒作用に有効な前記一般式の化合物を得るために特に記述されたタイプの置換若しくは未置換のカルボン酸のいずれもと反応せしめることが出来る。

前記反応の何れにおいても、水、アルコール又はグリコールの如き溶媒が用いられ得る。

ヒドロキシアルキル第四アンモニウムカルボキシレートは、ポリウレタンやポリイソシアヌレートの製造の場合の如き有機イソシアネート反応における触媒として、本発明に従って用いられる。これらの四級化化合物は単独で使用され、またカルボン酸若しくは炭酸のアルカリ金属塩との、又



はナオカーボネート及びクラウン(crown)ホールのアルカリ金属塩との共触媒として使用され得る。また、それらは、トリエチレンジアミン、N-エチルモルホリン、ヘキサヒドロトリアシン、2、4、6-トリスジメチルアミノメチルフェノール、第三アルカノールアミン、及びこれらの堆の如きイソシアネートの反応に活性を周知の第三アミンとの共触媒としても使用され得る。本発明に係る四級化化合物は、また、錫、アンチモン若しくは鉛から調導されたものの如き有機金属触媒との、及び公知のフォスファイン触媒との共触媒としても使用され得るものである。

-樹脂形成-

下記実施例はイソシアネートの三量化における第四アンモニウムカルボキシレートの活性を示すものである。

実施例 1

フェニルイソシアネートの20重量部に、参考例7の化合物(式②)の0.8部を加えた。反応は

混合物の搅拌によって直ちに開始し、固化したかたまりが得られた。固体のかたまりをトルエンで洗浄し、その重さを測ったところ、反応剤の全重量の約93.6%の収率に相当するものであった。融点は285°Cであった(トリフェニルイソシアヌレートの融点は284°Cと報告されている)。生成物を臭化カリウム板にして測定した赤外吸収スペクトルは、1410-1420cm⁻¹及び1680-1700cm⁻¹のまぎれのないイソシアヌレート帶を示した。

以下の実施例は、代表的なイソシアヌレート発泡樹脂を形成した種々なる実験において、触媒としてのヒドロキシアルキル第四アンモニウムカルボニレートの活性を示すものである。

実施例 2

ポリイソシアヌレート プレミックス(Premix)が下記処方で製造された。

pbw(重量部)	
*モンジュー M K③	100
*ボラノール③ K S-350	20

*ゼネトロン (Genetron) 118BA	2.0
*シリコーン DC-193	1.5
触媒	1.5

触媒が他の成分と混合され、そして混合物は10秒間急速に攪拌された。それから、十分な大きさの滴に注がれ、用いた異なる触媒の各々について、ゲル化時間 (gel time) 及びライズ・タイム (rise time) を記録した。結果を、下記第2表にまとめた。

*モンジュール (Mondur) MH

= 81.5% の NCO を含有する、約 2.7 の官能性の 4' - メチレンビスフエニルイソシアネット。

*ボラノール (Voranol) RS-850

= 当量が約 1.60、分子量が 700 ~ 900 のショ糖 - プロピレンオキシドベースのボリオール。

*ゼネトロン (Genetron) 118BA

= モノフルオロトリクロロエタン。

*シリコーン (Silicone) DC 193

本発明に係る第四アンモニウム化合物の成るものは、下記実施例に示すように、ポリウレタン及びポリイソシアヌレート発泡樹脂における連延作用を有する触媒として使用することが出来る。

実施例 3

上記実施例 2 と同一の処方にて実験し、触媒としては N、N-ジメチル-N-ヒドロキシエチル-N-2-ヒドロキシプロピル アンモニウム グリコレートを 2 重量部使用した。如何なる発泡反応も観察されなかった。同様なプレミックス処方がくり返され、そして改混合物を 250°F (121.1°C) にセットされたオーブン中に 5 分間放置したところ、良好な発泡体が得られた。

本発明に係る触媒は、硬質の且つ可機性のポリウレタンフォームのための標準処方で用いることが出来る。その例を以下に示す。

実施例 4

	p.p.w
*ゼレクトロフォーム (Sellectroform) 6404	1.09
シリコーン DC-193	1.5

特開昭52-17484(9)

= ポリシロキサンポリオキシアルキレンプロック共重合体からなるシリコーン界面活性剤 (米国特許第 2,834,748 及び 2,917,480 号)。

上記実験で用いられた触媒は第2表の通りである。

第 2 表

触媒	ゲル化時間 (秒)	ライズ・タイム (秒)
a) N、N-ジメチル-N-ヒドロキシエチル-N-2-ヒドロキシプロピル アンモニウム ヘキサノエート	3.5	6.5
b) トリメチル-N-2-ヒドロキシプロピル アンモニウム ヘキサデカノエート	8.0	5.3
c) トリメチル-N-2-ヒドロキシプロピル アンモニウム 2-エチルヘキサノエート	3.5	5.7
d) トリメチル-N-2-ヒドロキシプロピル アンモニウム フエニルカーボネート (ジプロピレングリコール 50% 溶液)	2.5	4.5

*ハイレン (Hylen) TIC

トリクロロフルオロメタン
触媒

*セレクトロフォーム (Sellectroform) 6406

= 約 800 の分子量の、ショ糖のプロピレンオキシド、プロパンオール誘導体及びエチレンジアミンのアルキレンオキシド誘導体の混合物 (米国特許第 3,153,002 号参照)
; ピッツバーグ・アレント・グラス社 (Pittsburgh Plate Glass Co.) 製。

*ハイレン (Hylen) TIC

= NCO 含量が 8.8.7.5 ~ 8.9.7.5%、アシン当量が 1.05.5 ~ 1.08、25°C での粘度が 1.5 ~ 7.5 センチボイズの濃茶色がかった液体である未蒸留のトルエンジイソシアネット物質。

下記処方は、ワンショット (one-shot) 法による可機性ポリウレタンフォームを製造するものである。

特開昭52-17484(10)

実施例 5		p w
* ポリノール CP 3000	1.00	
* シリコーン L-520	1.2	
水	8.6	
* T-9 触媒	0.25	
* ハイレン TM 80-20	4.55	
四级化触媒	0.5	
* ポリノール (Voranol) CP 3000 = グリセリンのアロビレンオキシド付加物 (OH ² 56, MW: 8000)		
* シリコーン (Silicone) L-520 = ポリアルキレンオキシドポリシロキサン界 面活性剤 (Union Carbide and Chemical 社製)		
* T-9 触媒 = オクタン酸第一スズ		
* ハイレン (Hylene) TM 80-20 = トリレン 2:4 及びトリレン 2:6 ダイソ シアネットの混合物		

実施例 6
下記ポリイソシアヌレート剤方が、第3表に示
した触媒の評価に用いられた。

成分 A		p w
Voranol RS-350		24.0
発泡剤 (11-SBA)		25.0
界面活性剤 (DC 198)		1.5
* フィロール		10.0
* フィロール (Fyrol) = 2-(トリスジクロロ プロピル)ホスヘート		
成分 B		
Mondur MR		100.0
成分 A の 121.0 グラムが 1 クオート容器に仕 込まれ、それから触媒の 1.5 ~ 3.0 グラムが加え られ、更に混合物がハイスピード・ミキサーで 5 秒間攪拌された。この攪拌された混合物には、更 に成分 B の 20.0 グラムが添加され、それから再 び約 1.0 秒間機械的に攪拌され、ついで 1 ガロン 桶に注がれた。クリーム・タイム (cream time)、 開始時間 (initiation time)、ストリング・ダ		

ル・タイム (string gel time) 及びタックフリ
ー・タイム (tack-free time) 及びサイズ・タ
イムを記録し、下記第3表に示した。

第 3 表

触媒 (種類 (容器 No.)	使用量 (份量 ト重量)	クリーム開始ゲルタック タイム 時間 タイム タイム (秒) (秒) (秒) (秒) (秒)					
		1.0	3.0	3.4	5.0	6.3	8.0
1	1.5	1.7	1.9	2.5	3.2	4.0	
2	1.0	3.1	3.7	4.7	5.5	7.1	
	1.5	2.9	3.2	3.6	4.2	5.7	
3	1.5	1.9	2.3	3.7	5.3	6.9	
	3.0	8	12	17	20	31	
4	1.5	4.5	5.5	10.0	11.0	14.0	
	8.0	2.0	2.8	6.0	7.3	10.0	

実施例 7

数種の触媒の活性が、下記处方の硬質ポリウレ
タンフォームの製造において評価された。

成分 A		p w
* カーモリン (Thermolin) RF 230		107.5
* Poly GX-431		20.0
Genetron 11SBA		30.0
* LK-221 ^B		1.5
* TM 181		0.2
触媒 (指示法)		
成分 B		
Mondur MR		123.0
* カーモリン (Thermolin) RF 230 = 重量で 4.7% の化学的に結合した塩基を含 有する塩基化硬質フォームポリオール。 $\text{OH}^2 8.65 \pm 1.0$; 酸価 = 0.8 ; 粘度 (25 ℃) = 100,000 センチボイズ ; 比重 = 1.5。		
* Poly GX-431 = $\text{OH}^2 6.00 \pm 1.0$ のアミンポリオール； 高反応性、pH = 11.5 ± 1、水含量 = 0.1 重量%。		
* LK-221 ^B		

= ブルックフィールド粘度 (23.8°C) が
2000 センチボイズ、比重が 1.036、
流动点 (pour point) が 0°C 以下のセル安
定剤 (Air Products and Chemicals,
Inc. 製)。

* TM 181

= ジアルキル錫メルカプチド (比重 = 1.19、
粘度 (23.85°C) = 50 センチボイズ)。
発泡体は、通常の "ワンショット" 法にて製造
され、得られた情報を下記第4表に示すように記
録した。また、発泡体は脆さ及び密度について試
験され、それらの性能が記録された。結果は、代
表的な第二アミン触媒を使用したコントロール実
験と比較された。

特開昭52-17484(11)

第 4 表

触 媒	濃 度 (PHP)	クリー ム (秒)	タ ック フ リ ー (秒)	ライ ズ タ イ ム (秒)	各触媒 10分後	
					タ ック フ リ ー タ イ ム (秒)	表 面 度 (cm ² /g)
N,N-ジメチル ジクロヘキシル アミン (コントロール)	0.8	1.8	1.7	2.0	2.5 (3.204)	VS (3.156)
N-メチル N-2-ヒドロキシプロピル アンモニウム アソニウム オーネート	1.0	8	1.2	1.8	2.0 (3.156)	VS (3.157)
N-2-ヒドロキ シプロピル アンモニウム オーネート	0.2	-	1.5	1.8	3.3 (3.348)	M (3.209)
N-2-ヒドロキ シプロピル アンモニウム オーネート	0.8	-	1.8	1.5	2.7 (3.310)	M (3.205)
N-メチル N-2-ヒドロキシプロピル アンモニウム 2-エチルヒキサ ノエート	0.4	0.4	1.2	1.6	2.0 (3.252)	M (3.203)
N-メチル N-2-ヒドロキシプロピル アンモニウム 2-エチルヒキサ ノエート	0.2	0.2	1.5	1.8	3.0 (3.492)	VS (3.218)
N-メチル N-2-ヒドロキシプロピル アンモニウム 2-エチルヒキサ ノエート	0.3	0.3	1.3	1.5	2.7 (3.396)	VS (3.212)
N-メチル N-2-ヒドロキシプロピル アンモニウム 2-エチルヒキサ ノエート	0.4	0.4	1.2	1.6	1.9 (3.316)	VS (3.207)

* : 慢めてわざか

** : 中位

実施例 8

実施例7の成分Aからなり且つ触媒としてトリ
メチル-N-2-ヒドロキシプロピル アンモニ
ウム 2-エチルヘキサンエートを含む処方のもの
が一定期間貯蔵され、そして定期的に活性を確
保しているかどうかテストされた。下記第5表に
示した結果から明らかのように、この触媒は、70
日までの期間経過においてその活性が殆んど低下
することはなかった。

第 5 表

触 媒 (pbw)	經 期 間 (日)	クリー ム (秒)	ゲ ル タ イ ム (秒)	タ ック フ リ ー (秒)	ライ ズ タ イ ム (秒)
0.3	3	12	17	28	37
	21	12	16	28	37
	35	13	16	28	38
	70	12	15	27	38
0.4	3	12	17	24	36
	21	13	16	25	35
	35	12	16	25	34
	70	12	14	25	35

本発明に係る触媒は、耐洗剤、発泡剤、顔料、
充填剤等を含むものの如く、ポリイソシアネート
やポリウレタン-ポリイソシアネート樹脂の
ためのプレミックスや処方に一般に用いられる成
分と相溶性がある。これらの触媒の表面活性特性
並びにそれを含む处方物の粘度が低いために、溶
剤又は可塑剤の必要性は最小化或は回避され、改
善された加工範囲をえている。

本発明の触媒は、トルエンジイソシアネート、
4,4'-メチレンビスフェニルイソシアネート、
重合イソシアネート等の如き芳香族イソシアネー
トの三量化の促進に用いられる。また、これらは、
イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレ
ンジイソシアネート、メチレンビスジクロヘキシ
ルジイソシアネートの如き脂肪族イソシアネート
の三量化に使用される。更に、キシリレンジイ
ソシアネートの如きアラカルキルイソシアネート類、
及びアシル或はスルホニルイソシアネート類の三
量化の場合も同様である。

また、本発明に係る触媒は、末端イソシアネー

ト基を有する所謂プレポリマーの三量化に使用され得るものである。特に、それらは、種々なるジオール、トリオール並びに広範囲の分子量、水酸基含量の他のポリオールの存在下におけるイソシアートの三量化に有用である。なお、該ポリオールとしては、ポリウレタンやポリイソシアヌレート樹脂の製造に用いられる、ポリオールやアミノポリオールをベースとする代表的なポリエーテル及びポリエステルを含むものである。

ポリウレタン処方、ポリイソシアヌレート-ポリウレタン樹脂及び発泡体のための前記触媒の濃度は、ポリオールの100重量部に対して0.2乃至2重量部、好ましくは0.5乃至1.5重量部の範囲である。トリフェニルイソシアヌレート及び他の三量化炭素環式イソシアートの製造のために、イソシアート100重量部に対して1乃至2重量部の範囲で触媒が使用される。

出願人 エアプロダクト・アンド・ケミカルス・インコボレイティッド
代理人 弁理士 篠田 米三郎
(ほか1名)

5.添付書類の目録

- (1) 領海副本 1通
- (2) 明細書 1通
- (3) 委任状及其訳文 各1通
- (4) 優先権証明書及其訳文 各1通

6.前記以外の発明者および代理人

発明者

- 1) 住所 アメリカ合衆国 ベンシルビア州19014
チエスター ブラックソーン・レーン22
氏名 フエリックス・パトリック・キヤロル
 - 2) 住所 アメリカ合衆国 ベンシルビア州19217
チャドス・フォード ロード1 ハーネリー・レーン(番地なし)
氏名 デューイ・ジョージ・ホランド
 - 3) 住所 アメリカ合衆国 ベンシルビア州19068
メディア ベネル・メノル ケビン・レーン205
氏名 ロコ・コレンス・マスシオリ
- 代理人
- 住所 名古屋市中村区椿町1番8号 地産ビル1104
〒453 電話(052)451-1060
氏名 (7966)弁理士 横戸 典和